UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE FLÜSSIGER KRISTALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LAND.BAT. HALL.

VORGELEGT VON

CARL SULTZE

AUS **WEISSENFELS A. S.**

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1908.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **E. Dorn.**

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0055

Inhalt.

		Seite
I.	Einleitung	7—8
II.	Das Versuchsmaterial	8—11
III.	Die Methode	11—29
	a) Beschreibung des Apparates	12—20
	b) Aichung der Kondensatoren	20—24
	c) Beobachtung der Absorption	24—26
	d) Ausführung der Untersuchungen	26—29
IV.	Die Ergebnisse	30—39
V.	Der Absorptionsindex	39—43
VI.	Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution	43—48
VII.	Zusammenfassung	48

I. Einleitung.

Der Name „Flüssige Kristalle“ bezw. „Kristallinische Flüssigkeiten“ bezeichnet eine Reihe organischer Substanzen,[1]) die beim Erwärmen aus dem festen, starr kristallinischen Zustand nicht direkt in den klaren, isotropflüssigen Zustand übergehen. Vielmehr zeigen diese Substanzen beim Erhitzen und Schmelzen (bezw. beim Abkühlen) zunächst einen trübflüssigen Zwischenzustand, aus dem sie sich erst bei weiter erhöhter Temperatur in eine klare, isotrope Flüssigkeit verwandeln. Der Umstand nun, dass sie sich in diesem trübflüssigen Zwischenzustand, insbesondere in optischer Beziehung, wie anisotrope Körper verhalten, hat zu der Bezeichnung „flüssige Kristalle“ geführt. Herrn Prof. Dr. Vorländer[2]) ist es neuerdings sogar gelungen, Körper darzustellen, die nicht nur eine solche kristallinisch-flüssige Phase zeigen, sondern sogar zwei bis vier, sodass bei diesen letzteren im ganzen sechs Phasen auftreten: eine starre, vier anisotropflüssige und eine isotropflüssige.

Das Bestreben, zwischen den mancherlei Vorstellungen,[3]) die man sich über die anisotropflüssigen Phasen gebildet hat, und zwischen den aufgestellten Hypothesen eine Ent-

1) Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, pag. 8.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie LVII 3, pag. 361 (1906). Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft XXXX, pag. 4532 (1907), dieselben XXXXI, pag. 2045 (1908).

Vorländer, Prof. Dr. D., Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908, pag. 34, ff.

3) Wiedem. Ann. 53, 613 (1894). Ann. d. Physik. 9. 1053.

scheidung herbeizuführen, ist der Anlass zu zahlreichen Untersuchungen, die sich mit der Änderung der physikalischen Eigenschaften, vor allem beim Übergange aus der anisotropflüssigen Phase in die isotropflüssige, beschäftigen.

Während nun die früheren Arbeiten[1]) für die Dielektrizitätskonstanten einen nennenswerten Unterschied nur zwischen der festen und anisotropflüssigen, nicht aber zwischen dieser und der isotropflüssigen Phase erkennen lassen, gelang es Herrn Dr. Specht,[2]) auch in den flüssigen Phasen Differenzen dieser Konstanten festzustellen. Durch weitere Ausbildung der von P. Drude[3]) angegebenen Methode war es ihm möglich, die Dielektrizitätskonstanten flüssiger Kristalle mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen und auf Grund seiner Untersuchungen im hiesigen physikalischen Institut auch beim Übergange aus der isotropflüssigen Phase in die anisotropflüssige eine Diskontinuität der Kurve der Dielektrizitätskonstanten zu finden.

Auf gütige Anregung und mit liebenswürdigster Unterstützung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn unternahm ich es in der vorliegenden Arbeit, die Untersuchungen des Herrn Dr. Specht fortzusetzen und für eine Reihe höherschmelzender und zum Teil recht interessanter „flüssiger Kristalle“ die Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen.

II. Das Versuchsmaterial.

Es wurden folgende Substanzen untersucht:
Phenylbenzalamidozimmtsäureaethylester.
Anisalamidoazobenzol.
Azophenoldibenzoat.
Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester.

1) Abegg, R. und Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie 29. 491 (1899). Eichwald, Dissertation, Marburg 1904.
2) Specht, Dissertation, Halle 1908.
3) Wiedem. Ann. 61. 466 ff. (1897).

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mir erst ermöglicht durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. Vorländer vom hiesigen chemischen Institut, insofern als mir von diesem sämtliche untersuchten Substanzen gütigst zur Verfügung gestellt wurden. Es sei mir deshalb auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Vorländer hierfür sowie auch für seine mir jederzeit bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die beigegebene Tabelle gibt in der zweiten Spalte die chemischen Strukturformeln der in der ersten Spalte namentlich bezeichneten Substanzen. Über die Herstellung der Präparate findet sich Näheres in der unten verzeichneten Literatur.[1])

Die dritte Spalte gibt die Art der betreffenden Substanz an, und zwar sind die Bezeichnungen mono- und enantiotrop auf Grund einer Analogie mit den dimorphen Körpern für die flüssigen Kristalle eingeführt worden.[2]) Bei den enantiotropen flüssigen Kristallen kommen beide Phasen, d. h. die kristallinisch-flüssige sowie auch die isotrop-flüssige im stabilen Zustand vor; diese Substanzen besitzen also zwei feste Übergangspunkte: den „Schmelzpunkt", bei dem sich der Übergang vom kristallinisch festen zum kristallinsch flüssigen Zustand und umgekehrt vollzieht, und den „Klärungspunkt", bei welchem die Substanz von dem anisotropflüssigen in den isotropflüssigen Zustand übergeht und umgekehrt. Im Gegensatz hierzu gibt es bei den monotropen flüssigen Kristallen nur für die isotropflüssige Phase einen stabilen Zustand, d. h. die anisotrope flüssige Phase ist hierbei nur im unterkühlten, labilen Zustand zu erhalten.

---

1) Phenylbenzalamidozimmtsäureaethylester: Bertleff, Dissertation, Halle 1908.

Anisalamidoazobenzol und Azophenoldibenzoat: P. Hansen, Dissertation, Halle 1907.

Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester: Kasten, Dissertation, Halle (noch nicht veröffentlicht).

2) Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, pag. 44 ff.

	Name.	Formel.	Art.	Übergangspunkte.
1.	Phenylbenzalamido-zimmtsäureaethyl-ester.	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N-C_6H_4 \cdot CH=CH-COOC_2H_5$	enantiotrop und 4 anisotrop-flüssige Phasen.	145° S. P. 178°—179° 205°[1]) 207_0 214° K. P.
2.	Anisalamidoazo-benzol.	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$	enantiotrop	148°—149° S. P 180° K. P.
3.	Azophenoldi-benzoat.	$C_6H_5CO \cdot OC_6H_4-N=N-C_6H_4O \cdot OC \cdot C_6H_5$	enantiotrop	208° S. P. 250° K. P.
4.	Aethoxybenzalamino α-methylzimmt-säureaethylester.	$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N-C_6H_4 \cdot CH=C(CH_3)-COOC_2H_5$	1 enantiotrope und 1 monotrope kristallinisch-flüssige Phase	(76°) 95°—96° S. P. 124° K. P.

1) Ich fand diesen Übergangspunkt bei etwa 199°—200° (unkorrigiert), was wohl auf Unterkühlung zurückzuführen ist, vergl. pag. 35.

In der vierten Spalte sind die Temperaturen angegeben, bei denen die Übergänge von einer Phase zur anderen stattfinden. Es bezeichnet die erste Temperaturangabe den Schmelzpunkt, die letzte den Klärungspunkt. Bei den Körpern mit mehr als einer kristallinisch-flüssigen Phase bezeichnen die zwischenliegenden Temperaturangaben die Übergänge von einer Form der anisotropen Phase zur anderen. Für die monotropen Körper deckt sich der Schmelzpunkt mit dem Punkt, bei welchem beim Abkühlen der labile flüssig-kristallinische Zustand eintritt. Sein Eintritt sowie seine Dauer hängt sehr von der Schnelligkeit des Temperaturabfalls ab, derart, dass bei raschem Sinken der Temperatur oder bei heftiger Erschütterung die anisotrope Phase garnicht eintritt, vielmehr die Substanz sofort in die feste kristallinische Modifikation übergeht.

Was nun die Temperaturen anbetrifft, so sind diese von den Autoren und auch in obiger Tabelle sämtlich unkorrigiert angegeben. Sie erfahren infolge des herausragenden Quecksilberfadens noch eine Erhöhung, die bei den in der vorliegenden Arbeit vorkommenden hohen Temperaturen recht beträchtlich ist. Die Temperaturkorrektion betrug z. B. bei meiner Versuchsanordnung

bei	250°—260°	gegen	10°
„	230°	„	8°
„	200°	„	6,5°
„	175°	„	5°
„	150°	„	3,5°

Die Grösse der Korrektion ist deshalb wohl zu beachten, um bei den Resultaten die Unregelmässigkeiten in den Kurven der Dielektrizitätskonstanten mit den Übergangspunkten in Einklang zu bringen. Es wird deshalb bei Erläuterung der Resultate noch auf diesen Punkt eingegangen werden.

III. Die Methode.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten geschah in gleicher Weise wie bei Herrn Dr. Specht's Unter-

suchungen[1]) nach der von P. Drude angegebenen Methode[2]) unter Benutzung eines Aufnahmegefässes (Kondensators) und eines Teslatransformators. Überhaupt wurde für die vorliegenden Messungen der von Herrn Dr. Specht benutzte Apparat im Grossen und Ganzen in unveränderter Form angewandt. Einige Abänderungen freilich erwiesen sich als nötig und waren vor allem durch die ganz bedeutend höher liegenden Temperaturen bedingt. Es sei darum Methode und Apparat nochmals kurz beschrieben.

Die Methode besteht im wesentlichen darin, dass die Kapazität eines kleinen mit der zu untersuchenden Substanz beschickten Kondensators und damit die Dielektrizitätskonstante dieser Substanz bestimmt wird, und zwar aus der Veränderung, welche die Phase der von dem Kondensator reflektierten Welle durch diesen erleidet.

a) Beschreibung des Apparates.

Zur Erregung der elektrischen Wellen wurde folgender Apparat gebraucht:

Eine Leydener Flasche wurde durch ein von 3 Akkumulatoren gespeistes Induktorium geladen und durch fünf Windungen von starkem Kupferdraht, die Primärwickelung eines Teslatransformators, zwischen zwei Zinkstäben zur Entladung gebracht. Um jegliche Störung des Beobachters durch die Lichtwirkungen des Funkenüberganges zu vermeiden, war die Funkenstrecke sowie auch der Unterbrecher des Induktoriums mit einer Hülle von schwarzem Papier und ausserdem Teslatransformator und Induktorium von einem Pappgehäuse umgeben. Die in der sekundären Spule des Teslatransformators erregten Ströme von hoher Frequenz wurden an dünnen blanken Kupferdrähten in zwei Ebonitröhrchen durch die Wandungen dieses Gehäuses zum Wellenerreger geführt. Dieser hat die von Blondlot[3]) an-

1) Specht, Dissertation, Halle 1908, pag. 9 ff.
2) Wied. Ann. 61. pag. 466 ff. (1897).
3) C. R. 113, pag. 628 (1891).

gegebene Form: Ein auf dem Grundbrette des Apparates aufgeschraubter Halter H [Fig. 1] trägt zwei senkrechte Ebonitstützen E. An ihrem unteren Ende sind zwei halbkreisförmige Kupferbügel K von 3 mm Durchmesser mittels Siegellack so befestigt, dass sie in der Horizontalebene einen Kreis von 5 cm Durchmesser bilden. An ihrem Vorderende tragen diese Kupferbügel zwei Zinkkügelchen Z von 6 mm Durchmesser, zwischen denen das Funkenspiel der Entladung stattfindet und die zur Aufnahme der Zuleitungsdrähte D des Teslatransformators je eine Durchbohrung besitzen. Damit ein gleichzeitiger Funkenübergang an den Hinterenden der Kupferbügel vermieden wird, ist für einen genügenden Abstand derselben Sorge getragen. Die beiden Ebonitstützen werden ausserdem durch eine an ihrem oberen Ende angebrachte Feder F auseinandergehalten und es wird hierdurch sowie durch die Regulierschraube R ein beliebiges Nähern oder Entfernen der Zinkkügelchen Z und somit ein Regulieren der Funkenstrecke ermöglicht.

Als sekundärer Schwingungskreis dient ein 1 mm starker Kupferdraht, der einen nahezu geschlossenen Kreis von 5 cm Durchmesser bildet und alsdann in zwei Paralleldrähte von 2 cm Abstand ausläuft. Dieser Schwingungskreis S [Figur 3a und 3b][1]) ist konzentrisch und parallel unterhalb des Erregerkreises K K angebracht und von diesem nur durch eine dünne Glimmerplatte isoliert. Erreger- und Sekundärkreis tauchen zwecks Erhöhung der Intensität der Wellen in ein mit Petroleum gefülltes Glasschälchen, das ebenfalls mit schwarzem Papier umhüllt ist, um den Beobachter vor dem störenden Leuchten der Erregerfunken zu schützen.

Die parallelen Empfängerdrähte E, in die der sekundäre Schwingungskreis [Empfängerkreis] S ausläuft, sind kurz hinter dem Ausmünden senkrecht hochgebogen. Am oberen Rande des Schälchens erleiden sie abermals einen Knick e und verlaufen von hier aus horizontal und parallel weiter. 11 cm

1) In der Figur 3a ist dieser Schwingungskreis S absichtlich zu gross gezeichnet.

hinter e setzen sie sich in zwei Messingröhrchen R von 2 cm Achsenabstand und 24 cm Länge fort, die an ihrem Ende zur Befestigung einer Drahtleitung je ein Klemmschräubchen K′ tragen. Sowohl die Drähte E, wie auch die Röhrchen R sind durch Ebonithalter H fest mit dem Grundbrette des Apparates verbunden. 7 cm hinter der Biegung e überbrückt ein 2 cm langer Kupferdraht B, die sogenannte „Brücke", die beiden Sekundärdrähte E. Um einen besseren Kontakt zu erzielen, vor allem jedoch um jede Verschiebung dieser festen Brücke B zu verhindern, ruht dieselbe in zwei Einkerbungen der Empfängerdrähte E. Ungefähr 17—18 cm hinter der Brücke B liegt horizontal oberhalb der Paralleldrähte E und senkrecht zu ihrem Verlauf eine sehr empfindliche Heliumröhre J mit elektrolytisch eingeführtem Kalium,[1]) welche an einem Stativ befestigt ist. Diese leuchtet auf, falls hinter der Brücke B stehende elektrische Wellen von hinreichender Stärke vorhanden sind.

Um die Wellenlänge λ des Apparates zu bestimmen, wird eine Doppelleitung blanken Kupferdrahtes von 1 mm Durchmesser mit Hilfe der Klemmschräubchen K′ an die Messingröhrchen angeschlossen. Gleich nach dem Verlassen der Röhrchen werden die beiden Drähte D durch ein doppelt durchbohrtes Ebonitscheibchen E [Figur 4] auf 1 cm Abstand zusammengeführt und verlaufen alsdann horizontal und parallel über einem in mm geteilten Holzmassstabe M von 120 cm Länge. Dieser Massstab M ist durch passende Ausschnitte zwischen das Grundbrett des Erregers und ein zweites Brettchen N eingespannt. Dieses Brettchen N trägt einen Ebonitpflock, um den die beiden Paralleldrähte D, die aus einem zusammenhängenden Stück Kupferdraht bestehen, herumgeführt sind. Das Brettchen besitzt ferner zwei auf einer Seite angebrachte Füsschen F und es wird hierdurch sowie durch ein aufgelegtes Bleigewicht P ermöglicht, die Drahtleitung zu spannen.

1) Dorn, Ann. d. Physik. IV, Bd. 20, 127 (1906).

Die Paralleldrähte D werden durch einen lose aufgelegten Kupferbügel, die „bewegliche Brücke“ B′, leitend verbunden. Diese bewegliche Brücke ist eines sicheren Kontaktes wegen mit einem Metallkügelchen beschwert und ruht in einer Ebonitgabel G, die mittels eines Holzschlittens verschiebbar auf dem Massstabe M angebracht ist. In einem Ausschnitt dieses Schlittens ist senkrecht unter der Gabel ein Zeiger angebracht, der es ermöglicht, die jeweilige Lage der Brücke B′ auf dem Massstabe M abzulesen.

Diese Einrichtung dient nun dazu, die Knotenpunkte und somit die Länge der vom Erreger ausgesandten elektrischen Wellen zu bestimmen: Wird der Erreger durch Überspringenlassen der Erregerfunken in Tätigkeit gesetzt, so werden stehende elektrische Wellen erregt. Nun besitzt das Drahtsystem, Erreger- und Empfängerkreis bis zur festen Brücke B, eine ganz bestimmte Eigenschwingungsdauer, die hauptsächlich von den Dimensionen des Sekundärdrahtes bis zur festen Brücke B und von der Dielektrizitätskonstante des ihn umgebenden Mediums, d. h. in unserem Falle des Petroleums, abhängig ist. Am Orte der Reflexion, d. h. bei der festen Brücke B, tritt ein sogenannter „Knoten“ der elektrischen Kraft auf. Kommt nun die bewegliche Brücke B′ in eine Lage, in der die Entfernung B B′ der beiden Brücken ein Vielfaches der halben Wellenlänge ist, so wird dieses von B und B′ begrenzte Drahtsystem mit dem ersten (dem sekundären Schwingungskreis bis B) in Resonanz stehen. Dadurch werden zwischen B und B′ als Knotenpunkten intensive stehende elektrische Wellen auftreten, wodurch ein Aufleuchten der Indikatorröhre J hervorgerufen wird. Die Röhre wird um so besser ansprechen, je stärker die sie erregenden Schwingungen sind, d. h. ihre günstigste Lage wird im sogenannten „Wellenbauch“ sein. Die Wellenlänge des Apparates betrug 77—78 cm. Nun erleidet jedoch die erste Halbwelle, in deren „Bauch“ die Heliumröhre liegt, eine Verkürzung, was durch die Kapazitätswirkung der Messingröhrchen verursacht wird. Deshalb wurde die Ent-

fernung der festen Brücke vom Indikator kleiner als $\frac{\lambda}{4}$ gewählt und die Röhre J in einem Abstande von 17—18 cm von B angebracht. Zur Bestimmung der Wellenlänge wird also die bewegliche Brücke längs der Paralleldrähte D zu verschieben und es werden die Stellen maximalen Aufleuchtens als Knotenpunkte auf dem Massstabe M abzulesen sein.

Die in dieser Weise gemessenen Wellenlängen schwankten für die verschiedenen Beobachtungsserien zwischen 76 und 80 cm. Die Ursache dieser Schwankungen liegt in geringen Erschütterungen des Apparates, die er beim Einsetzen und Herausnehmen der Drahtlänge D erlitt, vor allem jedoch in der von Zeit zu Zeit sich als nötig erweisenden Erneuerung des Erregers und den dabei nicht zu vermeidenden Verschiebungen. Innerhalb einer und derselben Beobachtungsserie waren nur äusserst geringe Schwankungen zu verzeichnen, sodass λ hierfür als konstant angesehen werden konnte.

War in dieser Weise die Wellenlänge bestimmt, was am Anfang und am Ende jeder Beobachtungsreihe geschah, so wurden Drahtlänge D und Massstab M entfernt und durch folgende eigentliche Versuchsanordnung ersetzt:

Ein Glasschlitten [Fig. 5a und b], der in einem mit mm-Teilung versehenen ⎽⎽⎽⎽⎽-förmigen Messingblech M entlang gleitet, läuft am vorderen Ende in zwei Glasröhrchen G aus. In diese Röhrchen G sind zwei 25 cm lange blanke Kupferdrähte D von 1,5 mm Durchmesser derart eingeschmolzen, dass sie in 2 cm Abstand parallel verlaufen und in den Messingröhrchen R [pag. 13 unten und pag. 14 oben] posaunenartig verschiebbar sind. Die eingeschmolzenen Enden dieser Drähte reichen durch die Glaswand in den mit Quecksilber gefüllten Hohlraum der Röhrchen G. Diese tragen auf der Oberseite zwei Einkerbungen E zur Aufnahme der Kondensatordrähte, die an den Enden ein wenig umgebogen sind und durch eine kleine Öffnung mit dem Quecksilber und dadurch mit den eingeschmolzenen Kupferdrähten D in gutem Kontakt stehen. Ein an dem Glasschlitten

angebrachter Handgriff hat den Zweck, eine bequemere Verschiebung zu ermöglichen, während eine angeschmolzene Stütze S bei Benutzung von Kondensatoren der Form a [Figur 2] dem Kondensatorhals als Lehne dient.

Es war nun an dem Glasschlitten noch eine Marke anzubringen, um die jeweilige Lage des Kondensators auf der Skala der Messingfassung M ablesen zu können. Dieselbe an der Einkerbung E anzubringen, etwa durch Ansetzen eines Glasdorns, erschien nicht ratsam. Es liess sich dies ja auch ganz gut vermeiden, da bei den Beobachtungen nicht die eigentliche Lage des Kondensators, sondern die Bestimmung seiner Verschiebung nötig war. Die Marke Z wurde deshalb direkt über der Skala in den Glasschlitten eingeätzt. Die Messingfassung M ruht einerseits auf einem Ebonitfusse F, andererseits in zwei Schlitzen des Ebonitfusses H des Erregers.

Herr Dr. Specht[1]) benutzte bei seinen Untersuchungen einen Ebonitschlitten, der in gleicher Weise in dem Messingblech M entlang glitt. Für meine Untersuchungen erwies sich jedoch diese Vorrichtung als gänzlich unbrauchbar, denn bei den viel höher liegenden Beobachtungstemperaturen meiner Substanzen wurde der Ebonithalter vollständig weich, sodass er seine Form änderte und damit die Kupferdrähte ihren Halt verloren, weshalb er durch den beschriebenen Glashalter ersetzt wurde. Dieser Glasschlitten zeigt übrigens noch eine weitere Verbesserung von nicht zu unterschätzendem Vorteil. Herr Dr. Specht[2]) wies bereits darauf hin, dass ins Heizbad gefallene Quecksilbertröpfchen eine nicht unerhebliche Änderung der Konstanten δ_0[3]) bewirken, eine Fehlerquelle, die auf keinen Fall ausser Acht gelassen werden darf. Diese Eigenschaft des ins Heizbad gefallenen Quecksilbers war aber für mich um so unangenehmer, als ich der hohen Temperaturen wegen das von Herrn Dr. Specht gebrauchte durchsichtige, aber bereits bei 150°—160° stark

1) Specht, Dissertation, Halle 1908. pag. 14—15.
2) „ „ „ „ „ 22.
3) Vgl. pag. 21.

verdampfende Heizbadöl durch ein undurchsichtiges Öl ersetzen musste, sodass ich Quecksilber, das hineingefallen wäre, immer erst bei gelegentlicher Erneuerung des Heizbades gefunden haben würde. Bei dem Ebonithalter nun befand sich das Kontaktquecksilber in Gestalt eines Tröpfchens in den Aufnahmerillen für die Kondensatordrähte. Bei dieser Anordnung aber war es garnicht zu vermeiden, dass beim Verschieben des Schlittens, was ja bei verdunkeltem Zimmer geschah, mitunter ein Teil des Quecksilbers ins Heizbad fiel. Es ist deshalb von grossem Vorteil, dass bei meinem Glasschlitten ein Herunterfallen des Kontaktquecksilbers unmöglich gemacht ist dadurch, dass es sich im Hohlraum der Glasröhrchen befindet.

Beim Aufbau des Heizbades musste ebenfalls den bedeutend höher liegenden Temperaturen Rechnung getragen werden und es machten sich deshalb verschiedene Abänderungen der von Herrn Dr. Specht gebrauchten Anordnung nötig, um ein Konstanthalten der Temperaturen zu ermöglichen. Die Hauptschwierigkeit lag darin, ein Heizbadöl ausfindig zu machen, das Temperaturen bis 260°—270° verträgt, ohne zu verdampfen. Es wurden zu diesem Zweck Versuche mit verschiedenen Ölen angestellt und nach mehreren vergeblichen Versuchen wurde schliesslich in dem Heizbadöl der Firma Aug. Schultze & Co. (Halle a. S., Pfännerhöhe) ein Öl gefunden, das Temperaturen bis 290°—300° vertrug und das auch sonst den zu stellenden Anforderungen genügte, abgesehen davon, dass es undurchsichtig war. Zur Aufnahme des Heizbadöls diente ein flaches 3 cm hohes Glasschälchen von 9 cm Durchmesser, das seinerseits in ein Sandbad mit Asbesthülle eingesetzt war. Dieses Sandbad ruhte, um den Einfluss fremder Metallteile auf die Kapazität der Kondensatoren nach Möglichkeit zu verringern, auf einem vom Eisenringe des Stativs getragenen, ungefähr 4 cm hohen Asbestkranze. Dieser Asbestkranz sowie das Sandbad wurden ausserdem noch in einem Abstande von 0,5 cm mit einem Asbestmantel umgeben. Hierdurch wurde, einerseits durch

Abschluss der Aussenluft, andererseits durch das Hindurchstreichen der Heizgase zwischen Sandbad und Mantel, erreicht, dass der Wärmeverlust des Bades an die Umgebung auf ein Minimum sank. Als Heizquelle diente ein sogenannter „Pilzbrenner", d. i. ein Bunsenbrenner mit aufgesetzter durchlöcherter Scheibe. Auch die Heizquelle war auf drei Seiten mit Asbestpappe umgeben, die von dem Eisenringe bis zum Fusse des Stativs reichte. Die Vorderseite musste offen bleiben, um ein bequemes Regulieren des Brenners zu ermöglichen und diesem die nötige Luft zuzuführen. Das Sand- und Ölbad ist fernerhin mit einem Stück Asbestpappe überdeckt, das nur eine Öffnung zum Durchtreten des Heizbadthermometers und ausserdem einen etwa 3 cm breiten Spalt besitzt, der ein Einhängen und Verschieben des Kondensators von einem Rande des Ölbades zum anderen ermöglicht. Dieser Spalt wird wiederum durch ein zweites Stück Asbestpappe verdeckt, das nur eine kleine Öffnung für den Kondensatorhals besitzt und auf dem Glasschlitten befestigt und mit diesem verschiebbar ist. Durch diese Anordnung wurde der Einfluss der Aussentemperatur soweit herabgemindert, dass ein sehr gutes Konstanthalten der Badtemperaturen ermöglicht wurde. Neben dem Heizbadthermometer ist noch ein zweites Thermometer so aufgehängt, dass die Quecksilberkugel sich in halber Höhe des aus dem Bade herausragenden Quecksilberfadens befindet. Die hieran abgelesene Aussentemperatur dient zur Berechnung der Korrektion für den herausragenden Faden.[1])

Um nun das Heizbad unter die Messingfassung M[2]) bringen zu können, war der ganze Apparat durch untergestellte Klötze um etwa 18—19 cm gehoben. Ferner ruhte der Fuss des Heizbadstativs auf einer Glasplatte, um ein leichtes Entfernen bezw. Unterbringen des Bades unter die Metallskala zu ermöglichen. Die beschriebene Anordnung des Heizbades gestattete zwar, wie oben erwähnt, ein gutes

1) Vergl. pag. 11.
2) Vergl. pag. 16.

Konstanthalten hoher Temperaturen, dafür stieg jedoch die Temperatur beim Anheizen auch nur sehr langsam (bis 250° etwa in $1-1^1/_2$ Std.). Um nun die Substanz beim Anheizen nicht unnötig lange hohen Temperaturen auszusetzen, wobei eine Zersetzung der organischen Substanz zu befürchten gewesen wäre, wurde der Kondensator während des Anheizens aus dem Bade entfernt. Nachdem dieses die gewünschte Temperatur erreicht hatte, wurde er in einem kleinen Ölbad auf die gleiche Temperatur gebracht und dann rasch in das Heizbad versetzt. Dieses kleine Ölbad bestand aus einem kleinen Becherglas mit wenigen ccm Öl, das in sehr kurzer Zeit auf hohe Temperaturen gebracht werden konnte. Für dieses kleine Heizbad wurde ausserdem durchsichtiges Öl verwandt, und zwar für Temperaturen bis 180°—190° das von Herrn Dr. Specht gebrauchte Paraffinum liquidum, für höhere festes Paraffin. Beide zeigten freilich den Übelstand, etwas zu verdampfen, doch kam das bei der geringen Menge und der kurzen Dauer des Erhitzens nicht so sehr in Betracht, da die Durchsichtigkeit beider dafür den Vorteil bot, eine Kontrolle der mir angegebenen Übergangspunkte auszuüben.

b) Aichung der Kondensatoren.

Die Kondensatoren (Aufnahmegefässe für die Substanz, Figur 2 a und b) bestehen aus kleinen Glaskölbchen aus sehr dünnem Glase und von sehr kleinem Volumen (ca. $^1/_4$ ccm), was den doppelten Vorteil des raschen Temperaturausgleichs und der Substanzersparnis bietet. Die Zuleitungen bestehen aus dünnen, in die Kölbchen eingeschmolzenen Platindrähtchen, die im Innern der Kölbchen in kreisförmige Endplatten von 4 mm Durchmesser auslaufen. Der Abstand der Endplatten ist so gewählt, dass bei Füllung der Kondensatoren mit Substanzen der Dielektrizitätskonstante 4,0—6,0 die Differenz der Einstellung auf maximales Leuchten gegen die Einstellung bei Füllung mit Quecksilber annähernd $^1/_8$

beträgt, da in diesem Falle nach der Theorie[1]) die Fehlerquelle ein Minimum erreicht. Zur Untersuchung von Substanzen bei Zimmertemperatur, d. h. ohne Verwendung eines Temperaturbades, dienen Kondensatoren der Form Figur 2 a, dagegen zeigt Figur 2 b die Form der ins Heizbad einzuhängenden Kondensatoren.

Das Aichen der Kondensatoren, d. h. die Bestimmung ihrer Kapazitätskonstanten, geschieht in folgender Weise: die Kapazität C′ eines solchen Kondensators, der mit einer Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante ε beschickt ist, setzt sich nach Drude[2]) additiv aus zwei Gliedern zusammen, von denen das eine annähernd für jeden speziell gewählten Kondensator konstant ist, während das zweite proportional mit der Dielektrizitätskonstante ε der Füllflüssigkeit ist, d. h. es gilt mit genügender Annäherung:

$$C' = \delta_0 + \varepsilon \cdot \delta.$$

Die gewählte Form der Kondensatoren entspricht nämlich zweien im Nebenschluss liegenden Kapazitäten, von denen die erste (δ_0) die Kapazität derjenigen Stücke der Kondensatordrähte ist, welche im äusseren Luftraume und in der Glaswandung des Kölbchens liegen, während die zweite Kapazität ($\varepsilon \cdot \delta$) die der im Innenraum des Kölbchens liegenden Metallteile ist, die proportional zur Dielektrizitätskonstante der Füllflüssigkeit zunimmt. Während δ_0 für alle Kondensatoren derselben Form annähernd gleich gross ist, hängt δ von der Grösse und dem Abstand der Endplatten ab und ist daher für die einzelnen Kondensatoren sehr verschieden. Zur Bestimmung beider Konstanten werden die Kondensatoren mit Aichflüssigkeiten beschickt:

Als „Nulllage des Apparates“ wurde die Einstellung auf maximales Leuchten bezeichnet, die ein an Stelle des Kondensators in die Einkerbungen E des Glasschlittens[3]) eingelegter Metalldraht ergibt, dessen Form derjenigen der

1) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 483 ff. (1897).

2) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 480 (1897).

3) Vergl. pag. 16.

Kondensatordrähte gleicht. Bezeichnet man ferner als „Verschiebung l“ die Einstellung des mit einer Aichflüssigkeit gefüllten Kondensators auf maximales Leuchten, von diesem Nullpunkte an gerechnet, so gilt nach Drude[1]) für die Grössen l, λ, ε, δ und δ_0 mit grosser Annäherung die Gleichung:

$$b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0.$$

Das Aichen geschieht nun in der Weise, dass die Kondensatoren mit absorptionsfreien Aichflüssigkeiten bekannter Dielektrizitätskonstante beschickt und aus den Einstellungen auf maximales Leuchten die zugehörigen l und damit $b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right)$ entnommen werden. Was übrigens diese Einstellung auf maximales Leuchten anbetrifft, so sei gleich an dieser Stelle auf folgendes hingewiesen: Bei dem unregelmässigen Aufblitzen der Indikatorröhre[2]) war es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, auf hellstes Leuchten einzustellen, vor allem wäre nur ein sehr ungenaues Einstellen möglich gewesen. Es wurde deshalb der bereits von Herrn Dr. Specht angewandten Beobachtungsart der Vorzug gegeben, auf deren Vorteil gegenüber der direkten Einstellung auch Drude bereits hingewiesen hat. Es wurden nämlich sowohl beim Aichen, als auch bei allen späteren Beobachtungen die Kondensatorlagen abgelesen, in denen beim Verschieben des Kondensators von der Stelle maximalen Leuchtens nach beiden Seiten das Aufleuchten der Röhre gerade verschwand. Der Ort des hellsten Leuchtens wird dann infolge der Symmetrie der elektrischen Wellen die Mitte dieses Intervalls sein, natürlich unter der Voraussetzung, dass dieses Intervall nicht grösser als etwa 2—3 cm ist bei der gebrauchten Wellenlänge von ungefähr 80 cm, was sich ja durch Heben und Senken der Indikatorröhre leicht erreichen lässt. Mit Hülfe dieser Beobachtungsmethode liess sich ein viel genaueres Einstellen erreichen, sodass bereits bei drei Beobachtungen die mittlere Abweichung auf

1) Wied. Ann. 61. pag. 480 (1897).
2) Vergl. pag. 14.

höchstens 0,05 cm herabgemindert wird; im allgemeinen fand ich bei meinen Beobachtungen eine mittlere Abweichung von nicht mehr als 0,03 cm.

Sind nun in dieser Weise für verschiedene ε der Aichflüssigkeiten die zugehörigen $b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right)$ gefunden, so lassen sich aus einer solchen Beobachtungsreihe δ und δ_0 leicht bestimmen. Ich fand für den zu den vorliegenden Untersuchungen verwandten Kondensator der Form a:[1])

$$\delta = 0{,}078,$$
$$\delta_0 = 0{,}047,$$

für denjenigen der Form b beim Aichen in Luft:

$$\delta = 0{,}099$$
$$\delta_0 = 0{,}110$$

und im Heizbad: $\delta = 0{,}101.$
$$\delta_0 = 0{,}195.$$

Eine leichte Kontrolle, ob b, ε, δ und δ_0 richtig gefunden sind, ergibt sich aus obiger Formel:

$$b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0, \text{ indem } b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right)$$

als Funktion von ε dargestellt eine Gerade[2]) ergeben muss, was durch die graphische Darstellung geprüft wurde.[3]) Sind so für einen Kondensator die Konstanten δ und δ_0 bestimmt, so wird sich hieraus und aus der Verschiebung l umgekehrt die Dielektrizitätskonstante ε einer beliebigen Flüssigkeit berechnen lassen.

Als Aichflüssigkeiten dienten Aceton und Benzol, sowie Mischungen beider, deren Dielektrizitätskonstanten von Drude auf Grund direkter Messungen der Wellenlänge in denselben bestimmt sind und aus seinen Angaben[4]) entnommen wurden. Der Prozentgehalt p an Aceton (d. h. p Gramm Aceton auf 100 Gramm Mischung), sowie die daraus

1) Vergl. pag. 21 und Figur 2a und 2b.

2) $b = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$ hat die Form der Gleichung der Geraden: $y = Ax + B$.

3) Vergl. die beigegebenen Kondensatorkurven.

4) Wied. Ann. 61. pag. 496 (1897).

entnommene Grösse der Dielektrizitätskonstanten ε bei 19° C. der zum Aichen verwandten Mischungen von Aceton und Benzol ist aus folgender Tabelle ersichtlich. $\Delta\varepsilon$ ist die prozentische Abnahme von ε pro Grad Temperaturerhöhung:

Angaben Drude's			Zum Aichen verwandte Mischungen		
Prozentgehalt p an Aceton	Diel.-Konst. ε bei 19° C.	$\Delta\varepsilon$	Lösg.	Prozentgehalt p an Aceton	Diel.-Konst. ε bei 19° C.
0 %	2,26	0,1 %	—	reines Benzol	2,260
5,3 %	2,96	0,2 %	1.	5,56 %	2,995
9,8 %	3,56	0,3 %	2.	9,78 %	3,557
20,0 %	5,09	0,3 %	3.	20,05 %	5,098
31,0 %	6,90	0,4 %	4.	30,85 %	6,875
40,0 %	8,43	0,4 %	5.	39,89 %	8,411
49,5 %	10,20	0,5 %	6.	49,32 %	10,166
69,4 %	14,30	0,5 %	7.	69,42 %	14,305
84,7 %	17,30	0,5 %	8.	84,73 %	17,306
100,0 %	20,50	0,6 %	—	reines Aceton	20,500

Die Aichung des Kondensators der Form b wurde, um den Einfluss des Heizbades festzustellen, sowohl in Luft als auch im Ölbade vorgenommen und hierbei gefunden, dass die Konstante δ der inneren Kapazität unverändert blieb, während δ_0 eine ganz beträchtliche Änderung erfuhr,[1]) was sich bei der graphischen Darstellung aus zwei in merklichem Abstande parallel verlaufenden Geraden deutlich zu erkennen gab.[2])

c) Beobachtung der Absorption.

Während nun als Aichflüssigkeiten absorptionsfreie Substanzen gewählt wurden, besitzen die meisten Körper, so auch die zu untersuchenden Absorption. Diese Absorption der elektrischen Energie seitens der Substanz, die sich sogleich in einem schlechteren Ansprechen der Indikatorröhre zu erkennen gibt, erklärt sich dadurch, dass infolge der

1) Vergl. pag. 23.
2) Vergl. die beigegebenen Kondensatorkurven.

Leitfähigkeit der Füllflüssigkeit die elektrischen Wellen im Kondensator nicht vollständig reflektiert werden, sondern zum Teil in die Flüssigkeit eindringen, wobei die elektrische Energie sich in Wärme umsetzt.

Bezeichnet ϱ das Verhältnis der Amplitude der am Kondensator reflektierten Welle zur Amplitude der einfallenden, so berechnet sich:

$$\varrho^2 = \frac{a^2 + b^2 + 1 - 2a}{a^2 + b^2 + 1 + 2a}$$ [1]), worin zu setzen ist: $a = 2 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot \delta$ [2])

und $b = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$

Die Grösse ϱ hängt also ab:

1. von den Konstanten δ und δ_0 des Kondensators.
2. von der Wellenlänge λ des Apparates.
3. von der Dielektrizitätskonstante ε der Füllflüssigkeit

und 4. von deren Leitfähigkeit σ nach elektromagnetischem Masse.

Es ist klar, dass an der Stelle des maximalen Leuchtens die Intensität desselben nur durch die Grösse ϱ bedingt ist, denn je grösser die Absorption ist, desto geringer wird (bei gegebenem Apparat und Induktor gleicher Wirkung) die resultierende Amplitude der stehenden Welle und damit das Ansprechen der Röhre sein. Um nun die Grösse der Absorption zu bestimmen, wird die Intensität des maximalen Leuchtens bei Füllung des Kondensators mit der zu untersuchenden Substanz verglichen mit der Intensität des maximalen Leuchtens bei Füllung mit einer „Vergleichslösung" von bekannter Absorption. Da es nun hierbei nicht recht möglich ist, einen objektiven Wert für die Stärke des Leuchtens zu erhalten, zumal die Beobachtungen des Leuchtens bei Füllung mit der Substanz und bei Füllung mit Vergleichslösungen zeitlich von einander getrennt sind, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

---

1) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 478 (1897).
2) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 488 (1897).

Die Indikatorröhre ist an einem Stativ mit Schraubfüssen so befestigt, dass durch Drehen derselben ein bequemes Heben und Senken der Röhre in einer zu den Sekundärdrähten senkrechten Ebene ermöglicht wird. Nach Einstellen des Kondensators auf den Ort des hellsten Leuchtens wird die Röhre mittels der Schraubfüsse solange vorsichtig gehoben, bis das Aufleuchten eben verschwindet und es wird der sich ergebende Abstand der Röhre von den Sekundärdrähten verglichen mit demjenigen, den bei analoger Anordnung Vergleichslösungen von bekanntem ϱ^2 ergeben.

Als solche Vergleichslösungen dienten Kochsalzlösungen, deren ϱ^2 aus ihrer Leitfähigkeit σ nach obiger Formel (pag. 25) berechnet wurde. Die Leitfähigkeit derselben wurde nach den Angaben Drude's[1]) aus dem Prozentgehalt entnommen.

Die oben angeführte Formel

$$b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$$

gilt nur für absorptionsfreie Substanzen; besitzen die zu untersuchenden Substanzen Absorption, so geht sie in die kompliziertere Form[2]) über:

$$b = \frac{2\varrho \cdot \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)} = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0 \text{ [3])}$$

d) Ausführung der Untersuchungen.

Die Untersuchungen wurden folgendermassen ausgeführt: Ein in der oben bezeichneten Weise geaichter Kondensator der Form b wurde mit der zu untersuchenden Substanz beschickt. Alsdann wurde durch Einsetzen der (Seite 14 --16) beschriebenen Anordnung die Wellenlänge bestimmt, was in der angegebenen Weise zu Anfang und

1) Wied. Ann. 61. pag. 501 (1897).

2) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 493 (1897).

3) Diese Formel geht bei fehlender Absorption, d. h. für $\varrho = 1$ in die Form $b = \cot\left(\frac{2\pi \cdot l}{\lambda}\right) = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$ über.

zu Ende jeder Beobachtungsserie geschah. War dies geschehen, so wurde die Drahtlänge entfernt und durch die eigentliche Versuchsanordnung[1]) ersetzt. Durch Einlegen eines blanken Kupferbügels wurde alsdann die Nulllage des Apparates[2]) bestimmt, was täglich zu Anfang und zu Ende der Beobachtungen je 2—3 mal geschah. Hierauf wurde das Heizbad, das inzwischen auf die gewünschte Beobachtungstemperatur angeheizt war, unter die Metallskala gebracht und der in einem kleinen Becherglas mit Öl[3]) auf die gleiche Temperatur erhitzte Kondensator mit der Substanz in das Heizbad übergesetzt. Beobachtet wurde so, dass das Heizbad und damit die Substanz auf eine hohe Temperatur gebracht wurde, die etwa 10^0—20^0 oberhalb des Übergangspunktes zur isotropflüssigen Phase lag, und bei abfallender Temperatur die Ablesungen gemacht wurden. Damit nun auch das Innere des Kölbchens dieselbe Temperatur wie das Bad hatte, wurde vor Beginn der Einstellungen das Bad einige Zeit auf der gewünschten Temperatur gehalten, bei der abgelesen werden sollte. Da nun bekanntlich im Dunkeln beobachtet wurde, so war es bei den hohen Temperaturen ganz unmöglich, während der Dauer der Beobachtung das Bad auf einer ganz bestimmten Temperatur konstant zu halten. Man liess daher die Badtemperatur langsam um die gewünschte Temperatur hin und her schwanken und nahm dann aus den einzelnen in nahezu gleichen Intervallen gemachten Temperaturablesungen das Mittel. Dieses durch die Verhältnisse bedingte Verfahren, das durch das nachfolgende Beispiel illustriert sein möge, ist, solange das Temperaturintervall nicht zu gross wird, sehr wohl zulässig, umsomehr, als der Temperaturausgleich des Bades und Kölbchens mit einer gewissen Trägheit vor sich geht und die Temperaturschwankungen im Inneren des Kondensators also noch weit geringer sein werden:

1) Vgl. pag. 16. ff.
2) Vergl. pag. 21.
3) Vergl. pag. 20.

Abgelesene Temperaturen: 255,0° 254,5° 253,7°
253,9° 256,0° 255,4°

Mittel: $t = 254{,}75^0$

In dieser Weise wurde nun genau wie beim Aichen der Kondensatoren der Ort des maximalen Leuchtens[1]) für dieselbe Temperatur dreimal bestimmt und das Mittel aus diesen drei Beobachtungen als Verschiebung l (gerechnet von der Nulllage ab) bezeichnet. Alsdann wurde der Kondensator bei der gleichen Temperatur auf die mittlere Einstellung gebracht und durch Heben der Indikatorröhre der Röhrenabstand gemessen, bei dem das Ansprechen der Röhre gerade aufhörte. Um aus dem so gefundenen Röhrenabstand die Grösse ϱ zu bestimmen, wurde täglich in analoger Weise der Röhrenabstand beim Einsetzen eines Kondensators der Form a gemessen, der mit Kochsalzlösungen von bekanntem ϱ gefüllt war, und hieraus durch Interpolation die Grösse ϱ für die Substanz gefunden.

Waren so die Grössen λ, l und ϱ bestimmt, so berechnete sich hieraus, sowie aus den beim Aichen bestimmten Konstanten δ und δ_0 des benutzten Kondensators die Dielektrizitätskonstante ε der zu untersuchenden Substanz nach den Formeln:[2])

$$b = \frac{2\varrho \cdot \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)} = \varepsilon \cdot \delta + \delta_0$$

$$\varepsilon = \frac{2\varrho \cdot \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)} \cdot \frac{1}{\delta} - \frac{\delta_0}{\delta}$$

und zwar behalten diese Formeln auch für „anomale" Substanzen, d. h. Substanzen mit anomaler Absorption, ihre Gültigkeit.[3])

1) Vergl. pag. 22.
2) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 493 (1897).
3) Drude, Wied. Ann. 61. pag. 495 (1897).

Um die Aich- und Vergleichslösungen sowie die beim Aichen gefundenen Konstanten auf ihre Zuverlässigkeit hin zu prüfen, wurden vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen die Dielektrizitätskonstanten des p-Azoxyanisol's nochmals bestimmt. Es wurde hierbei eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten des Herrn Dr. Specht [1]) gefunden, sowohl in Bezug auf die Werte der Dielektrizitätskonstanten, als vor allem auch bezüglich der in der Kurve bei den Übergangspunkten auftretenden Sprünge, denn wenn auch die Differenzen der Absolutwerte nicht unerheblich sind, so bleiben doch, was für die vorliegenden Untersuchungen die Hauptsache ist, die in gleicher Weise auftretenden Sprünge. Die folgende Tabelle [2]) gibt die von mir für die Dielektrizitätskonstante gefundenen Werte und zum Vergleich einen Auszug aus den Resultaten des Herrn Dr. Specht.

p-Azoxyanisol.

I. (25. XI. 07 — 29. XI. 07.)			von Herrn Dr. Specht gefundene Werte.		
Temperatur	Diel.-Konst.	Phase	Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
			Serie III.		
149,5°	5,107	isotropflüssig	152,5°	5,273	isotropflüssig
140,8°	5,138		138,6°	5,281	
139,5°	5,150		133,3°	5,302	anisotropflüssig
137,4°	5,178		127,2°	5,282	
134,2°	5,256	anisotropflüssig	119,4°	5.302	
130,5°	5,223		114,4°	4,211	fest
128,1°	5,148		Serie IV.		
127,3°	5,147		150,1°	5,301	isotropflüssig
123,1°	5,228		141,5°	5,350	
121,1°	5,240		136,8°	5,486	anisotropflüssig
119,7°	5,251		128,4°	5,449	
118,1°	5,161	fest	125,2°	5,397	
116,9°	4,752		120,1°	5,505	
115,1°	3,968		116,6°	5,145	fest

1) Specht, Dissertation, Halle 1908, pag. 25—26.

2) Vgl. ausserdem die beigegebene Kurve des p-Azoxyanisol's.

IV. Die Ergebnisse.

Phenylbenzalamidozimmtsäureaethylester.

Serie I. (2.—8. I. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
238,0°	4,974	isotropflüssig
230,6°	4,984	
226,1°	4,989	
223,4°	4,979	
222,1°	5,146	anisotrop-flüssig I.
219,3°	5,039	
219,1°	5,040	
213,8°	5,102	anisotrop-flüssig II.
210,8°	5,102	
206,1°	5,105	
204,2°	4,985	anisotrop-flüssig III.
202,3°	4,988	
196,0°	5,019	
190,1°	5,033	
184,6°	5,059	
181,1°	4,993	anisotrop-flüssig IV.
176,5°	5,011	
167,5°	5,015	

Serie II. (8.—16. I. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
230,0°	4,975	isotropflüssig
225,9°	4,990	
223,2°	4,956	
220,7°	5,103	anisotrop-flüssig I.
219,1°	5,035	
212,1°	5,093	anisotrop-flüssig II.
207,3°	5,085	
206,2°	5,087	
204,5°	4,972	anisotrop-flüssig III.
204,0°	5,014	
196,7°	5,024	
189,8°	5,025	
183,9°	5,057	
182,1°	4,992	anisotrop-flüssig IV.
178,7°	5,012	
174,1°	5,017	
164,3°	5,021	

Serie III. (17.—24. I. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
241,7°	4,967	isotropflüssig
238,3°	4,971	
230,3°	4,983	
225,9°	4,990	
223,4°	4,956	
222,0°	5,136	anisotropflüssig I.
220,8°	5,103	
219,1°	5,040	
216,0°	5,035	
213,6°	5,098	anisotropflüssig II.
210,7°	5,102	
207,3°	5,102	
206,1°	5,104	
204,6°	4,972	anisotropflüssig III.
203,6°	5,012	
200,3°	5,023	
196,0°	5,024	
192,6°	5,026	
190,6°	5,030	
187,1°	5,040	
184,5°	5,058	
182,5°	4,990	anisotropflüssig IV.
180,0°	5,008	
177,9°	5,008	
174,9°	5,012	
170,5°	5,015	
165,2°	5,019	
152,5°	5,025	
147,5°	4,990	fest

Anisalamidoazobenzol.

Serie I. (12.—21. II. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
196,6°	5,382	isotropflüssig
191,5°	5,386	
189,1°	5,384	
186,1°	5,379	
182,7°	5,507	anisotropflüssig
178,6°	5,487	
174,5°	5,459	
171,5°	5,458	
168,2°	5,462	
163,3°	5,472	
159,0°	5,492	
153,5°	5,500	
150,2°	5,501	
147,9°	5,509	
143,5°	5,455	fest
140,8°	5,439	
134,1°	4,987	

Serie II. (4.—10. III. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
198,0°	5,377	isotropflüssig
194,3°	5,381	
189,4°	5,387	
186,0°	5,369	
183,9°	5,507	anisotropflüssig
182,2°	5,499	
174,7°	5,470	
172,5°	5,463	
167,7°	5,463	
164,4°	5,465	
159,7°	5,490	
152,1°	5,501	
147,1°	5,509	
145,0°	5,514	
140,1°	5,462	fest
134,9°	4,968	

Serie III. (11.—13. III. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase	Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
193,6°	5,384	isotropflüssig	141,1°	5,474	fest
189,7°	5,387		140,1°	5,468	
187,7°	5,379		132,6°	4,827	
185,0°	5,377		123,9°	4,391	
181,6°	5,506	anisotropflüssig	113,7°	4,385	
176,6°	5,481		133,5°	4,396	fest [1]
173,0°	5,469		144,1°	4,647	
168,8°	5,467		148,8°	4,982	
165,0°	5,485		154,3°	5,493	anisotropflüssig
159,5°	5,488				
154,3°	5,490				
149,0°	5,500				
144,8°	5,516				

Azophenoldibenzoat.

Serie I. (6.—14. IV. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
273,6°	3,989	isotropflüssig
267,1°	3,973	
262,3°	3,985	
256,8°	4,090	anisotropflüssig
250,0°	4,082	
241,8°	4,074	
232,0°	4,106	
220,6°	4,183	
213,1°	4,168	fest
207,8°	3,620	

Serie II. (21.—27. IV. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
271,2°	3,997	isotropflüssig
265,8°	3,993	
262,1°	3,995	
258,3°	4,092	anisotropflüssig
253,5°	4,084	
248,4°	4,071	
241,5°	4,060	
233,5°	4,075	
228,5°	4,101	
222,7°	4,170	
218,8°	4,175	
214,3°	4,138	fest
204,2°	3,594	

[1]) Die folgenden Beobachtungen der Serie III wurden bei ansteigender Temperatur gemacht, d. h. es wurde beim Übergang von der festen Modifikation zur kristallinisch flüssigen beobachtet. Vgl. auch pag. 37.

Serie III. (28. IV.—5. V. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase	Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
268,5°	3,990	isotropflüssig	213,5°	4,144	fest
264,9°	3,990		204,7°	3,593	
260,0°	4,073	anisotropflüssig	198,7°	2,674	
256,9°	4,093		195,2°	2,653	
252,7°	4,085		179,6°	2,623	
247,0°	4,072				
240,7°	4,060				
235,5°	4,073				
231,4°	4,099				
225,5°	4,135				
220,7°	4,178				
216,2°	4,202				

Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäure-aethylester.

Serie I. (29. V.—5. VI. 08.) Serie II. (9.—15. VI. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase	Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
137,6°	4,594	isotropflüssig	134,9°	4,589	isotropflüssig
131,2°	4,598		126,6°	4,583	
125,7°	4,590		123,0°	4,722	anisotropflüssig I (enantiotrop)
124,3°	4,723	anisotropflüssig I (enantiotrop)	118,5°	4,690	
120,9°	4,693		114,5°	4,698	
116,3°	4,700		109,3°	4,712	
111,7°	4,706		103,2°	4,729	
106,4°	4,728		99,2°	4,740	
101,4°	4,751		93,7°	4,752	
96,6°	4,744		88,8°	4,760	
91,4°	4,767		83,2°	4,767	
88,3°	4,776		79,3°	3,343	fest
83,5°	4,776		75,1°	3,119	
82,9°	3,328	fest	69,3°	3,029	
76,9°	3,224		61,1°	2,960	
			22,6°	2,944	

Serie III. (16.—24. VI. 08.)

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
131,1°	4,594	isotrop-flüssig
125,8°	4,590	
123,4°	4,728	
121,7°	4,717	
118,4°	4,703	
116,7°	4,691	
113,5°	4,705	
110,2°	4,713	
107,0°	4,714	
104,0°	4,735	anisotrop-flüssig I. (enantiotrop.)
100,8°	4,743	
97,8°	4,752	
94,6°	4,750	
92,9°	4,755	
88,5°	4,754	
84,8°	4,768	
81,7°	4,776	
79,2°	4,775	
77,7°	4,771	
74.8°	4,885	anisotrop-flüssig II. (monotrop.)
71,1°	4,882	
67,1°	4,877	
62,9°	4,880	
59,6°	4,654	fest
50,8°	2,980	
22,7°	2,953	

Serie IIa. (25.—27. VI. 08.),

Temperatur	Diel.-Konst.	Phase
84,5°	4,767	anisotrop-flüssig I. (enantiotrop.)
80,2°	4,774	
77,1°	4,768	
74,7°	4,881	anisotrop-flüssig II. (monotrop.)
71,7°	4,874	
68,1°	4,871	
64,3°	4,878	
61,2°	4,879	
58,0°	4,522	fest
51,0°	2,980	

In den beigegebenen Kurven sind die Temperaturen als Abscissen und die bei denselben beobachteten Dielektrizitätskonstanten als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Hierdurch gewinnt man ein weit übersichtlicheres Bild von den Änderungen der Dielektrizitätskonstanten beim Übergang aus einer Phase in die andere als es aus den obenstehenden Tabellen möglich ist.

Es ist hieraus auch klar ersichtlich, dass die Abweichungen der bei gleichen Temperaturen in den verschiedenen Beobachtungsreihen für die Dielektrizitätskonstante ermittelten Werte voneinander nur äusserst gering sind. Die Fehlergrenze der Beobachtungsmethode wird von Drude [1]) mit höchstens 3% bei 1 mm Einstellungsfehler angegeben, ist also infolge der verbesserten Beobachtungsmethode [2]) für

[1]) Wied. Ann. 61.. pag. 485. (1897).

[2]) Vergl. pag. 22 - 23.

die vorliegenden Untersuchungen, bei denen der Einstellungsfehler noch nicht 0,5 mm beträgt, auf etwa $1-1^1/_2\,^0/_0$ reduziert. Nun setzt sich der Beobachtungsfehler aus den Ungenauigkeiten bei der Bestimmung dreier Grössen zusammen: der Wellenlänge, der Nulllage und der Verschiebung. Für eine und dieselbe Beobachtungsserie sind jedoch, sofern Erschütterungen des Apparates vermieden werden, Wellenlänge und Nulllage als konstant anzusehen, sodass für die Beobachtungen derselben Serie nur die Ungenauigkeiten bei Bestimmung einer Grösse, der Verschiebung l, als Fehlerquelle in Betracht kommen, weshalb für die Werte derselben Serie eine weit geringere Fehlergrenze, jedenfalls noch nicht $1\,^0/_0$, anzusetzen ist.

Zu den angeführten Beobachtungsergebnissen sei noch folgendes bemerkt:

1. Phenylbenzalamidozimmtsäureaethylester.

Als mir dieser Körper zum Zwecke der vorliegenden Untersuchungen übergeben wurde, wurden mir nur zwei kristallinisch-flüssige Phasen und als Übergangspunkte 178°—179° (Schm. P.), 205° und 214° (Kl. P.) angegeben. Diese drei Übergangspunkte liessen sich unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektion [1]) mit den in der Kurve bei 183°, 205° und 223° auftretenden Diskontinuitäten in Einklang bringen. Der bei 205° auftretende Sprung war freilich etwas höher, nämlich bei etwa 211° zu vermuten; dass er erst bei etwas tieferer Temperatur eintrat, lässt sich jedoch dahin erklären, dass durch Unterkühlung der Substanz eine Verzögerung des Übergangs der einen kristallinisch flüssigen Phase in die andere hervorgerufen wurde. Auffällig erschien jedoch damals schon die scharfe Einsenkung der Kurve bei 214°—216°, die nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden konnte, da sie sich in allen drei Beobachtungsserien in der gleichen Weise zu erkennen gab. Eine weitere auffällige Erscheinung zeigte sich bei dem Übergang

[1]) Vergl. pag. 11.

zum festen Zustand bei 178°—179° bezw. 183°. Während die Kurven aller übrigen kristallinisch-flüssigen Körper (wenigstens der bereits untersuchten) beim Übergang zur festen Modifikation einen recht beträchtlichen Abfall aufweisen, zeigte sich im vorliegenden Falle nur ein geringer Sprung, dem ein weiterer horizontaler Verlauf der Kurve folgte. Neuerdings haben nun auch diese Abnormitäten der Kurve ihre Erklärung gefunden dadurch, dass es Herrn Prof. Dr. Vorländer gelang, auf Grund neuer Beobachtungen festzustellen, dass der vorliegende Körper nicht, wie seinerzeit angegeben, nur zwei, sondern sogar vier kristallinisch-flüssige Phasen aufweist. Es ergab sich ein neuer Übergangspunkt (der ersten anisotropflüssigen Phase zur zweiten), bei 207°, der sich unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektion mit dem oben erwähnten bei 214° auftretenden Knick zur Deckung bringen lässt. Ebenso liegt bei 178°—179° Grad nicht der Schmelzpunkt bezw. der Übergang des kristallinisch-flüssigen Zustandes in den festen, vielmehr geht bei dieser Temperatur die dritte anisotrope Phase in die vierte über, die infolge ihrer grossen Zähflüssigkeit bei den früheren Beobachtungen gar nicht als flüssige Phase erkannt worden war. Hieraus erklärt sich der geringe Sprung bei 183° und der unterhalb 183° erfolgende weitere horizontale Verlauf der Kurve. Der Übergang zur festen Phase liegt erst bei 145°. Leider liegen in der festen Phase keine Beobachtungen vor, was sich daraus erklärt, dass mir, wie erwähnt, zur Zeit der Untersuchungen dieser Substanz 178°—179° als Übergangspunkt der kristallinisch-flüssigen in die feste Modifikation bezeichnet wurde. Nur in einer Beobachtungsserie (III.) ist eine Beobachtung unterhalb des Schmelzpunktes enthalten. Diese zeigt gegen die Werte oberhalb des Schmelzpunktes einen freilich nur äusserst geringen Abfall; es ist jedoch bei der erwähnten grossen Zähigkeit der letzten kristallinisch-flüssigen Phase anzunehmen, dass sie nur allmählig in den festen Zustand übergeht. Wegen Mangel an neuer Substanz war es leider nicht an-

gängig, die fehlenden Beobachtungen beim Übergange zum festen Zustand noch nachzuholen, was aber schliesslich auch nicht unbedingt nötig war, da es ja der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit sein soll, die Änderung der Dielektrizitätskonstante in den flüssigen Phasen zu bestimmen.

2. Anisalamidoazobenzol.

Die Kurve weist bei 184°—185° einen ziemlich beträchtlichen Sprung auf, der sich bei Berücksichtigung der Temperaturkorrektion als der bei 180° angegebene Übergang der isotropflüssigen zur anisotropflüssigen Phase interpretieren lässt. Der Übergang von der kristallinisch-flüssigen zur festen Modifikation lässt sich bei dieser Substanz nicht mit dem Schmelzpunkt in Einklang bringen, da sich die Substanz bis weit unter den Schmelzpunkt abkühlen lässt, ohne zu erstarren. Es wurden deshalb bei der dritten Beobachtungsserie noch einige Beobachtungen bei ansteigender Temperatur gemacht und hierbei gefunden, dass der Übergang vom festen Zustand in den kristallinisch-flüssigen tatsächlich erst bei etwa 152°, also bei dem angegebenen (infolge der Temperaturkorrektion[1]) um etwa 3,5° zu erhöhenden) Schmelzpunkt eintritt. Die in dieser Weise beobachteten Werte sind in der Zeichnung durch Einklammern der Punkte und Punktieren der Kurve gekennzeichnet.

3. Azophenoldibenzoat.

Die Kurve zeigt bei 260° einen Sprung, ebenso bei 215° einen starken Abfall. Diese Punkte entsprechen den angegebenen Übergangspunkten, nämlich dem Klärungspunkt 250° (+ 10° Korrektion) und dem Schmelzpunkt 208° (+ 6,5° Korrektion).

4. Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäure-aethylester.

Diese Substanz zeigt ganz besonders merkwürdige Eigenschaften und erweist sich insofern äusserst interessant,

1) Vergl. pag. 11.

als neben einer enantiotropen kristallinisch-flüssigen Phase auch noch eine monotrope Phase auftritt. Die Substanz schmilzt, wie in obiger Tabelle angegeben, bei 95°—96° und geht bei 124° aus dem anisotropflüssigen in den isotropflüssigen Zustand über. Die beim Abkühlen unter 124° auftretende anisotropflüssige Phase (enantiotrop) lässt sich sehr stark unterkühlen, bis etwa 76°. Bei dieser Temperatur (die doch bereits etwa 20° unter dem Schmelzpunkt liegt) geht sie dann auch noch nicht in die feste Modifikation über, sondern es tritt eine zweite kristallinisch-flüssige Phase auf (monotrop), die sich noch bis weit unter 76° abkühlen lässt, ohne in die feste Phase überzugehen. Nun zeigt sich bei Substanzen mit monotropen kristallinisch-flüssigen Phasen im allgemeinen, dass diese monotrope Phase nur bei langsamer Unterkühlung eintritt, während bei rascher Abkühlung oder Erschütterung die isotropflüssige Phase (oder wenn auch eine enantiotrope kristallinisch-flüssige Phase vorhanden ist, diese) direkt in den festen Zustand überspringt. In dieser Beziehung verhält sich die vorliegende Substanz gerade umgekehrt: Bei der ersten und zweiten Beobachtungsserie konnte ich die zweite kristallinisch-flüssige Phase nie erreichen, d. h. beim allmählichen Abkühlen im Heizbad wurde die Substanz stets schon bei ungefähr 82°—83° fest. Das Heizbad kühlte bei den verhältnismässig niedrigen Temperaturen nur äusserst langsam ab; vom Schmelzpunkt (96°) bis etwa 80°—82° in 1—1½ Stunden. Trotz grösster Vorsicht beim Beobachten, die eine Erschütterung des Kölbchens und somit der Substanz vollkommen ausschloss, war es nicht möglich, Beobachtungen unter 82° zu machen wenigstens nicht in der gewünschten kristallinisch-flüssigen Phase. Beim Anheizen im kleinen Ölbad bzw. beim Abkühlenlassen darin war es dagegen bei der bedeutend schnelleren Abkühlung sehr schön möglich, den Übergang zur zweiten anisotropflüssigen Phase zu beobachten und die Substanz bis etwa 60° im flüssigen Zustand zu erhalten. Es ergibt sich hieraus, dass für die vorliegende Substanz

ein rasches Abkühlen das Eintreten der monotropen Phase nicht hindert, während andererseits das Eintreten derselben sehr von der Dauer der Unterkühlung abhängt. Um nun auch Beobachtungen unter 82° im flüssigen Zustand machen zu können, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Das Heizbad wurde auf die gewünschte Beobachtungstemperatur gebracht; dann wurde das Kölbchen mit der Substanz im kleinen Ölbad bis zum Schmelzpunkt erhitzt, durch Zugiessen von kaltem Öl sehr rasch (1—2 Minuten) auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und ins Heizbad übergesetzt. Hierdurch war es möglich, die Substanz bis etwa 60° zu unterkühlen und in den Serien IIa und III auch den Übergang der enantiotropen zur monotropen Phase und Beobachtungen in der letzteren zu erhalten. Der in den Kurven aller drei Serien bei 124°—125° auftretende Sprung entspricht dem bei 124° angegebenen Klärungspunkte. In den Serien I und II ging, wie bereits erwähnt, infolge der langsamen Abkühlung die Substanz schon bei 83° aus der ersten anisotrop-flüssigen Phase in den festen Zustand über, was sich in dem starken Abfall der Kurven zu erkennen gibt. Bei den Serien IIa und III tritt der Übergang zur festen Phase und damit der Abfall der Kurven erst bei etwa 62° ein und es tritt hier bei 76° ein deutlicher Sprung in den Kurven hervor. Dieser entspricht dem Übergang der ersten anisotropflüssigen (enantiotropen) Phase in die zweite (monotrope).

Die vorliegenden Kurven der Dielektrizitätskonstanten lassen also sowohl beim Übergange von der isotropflüssigen Phase zur anisotropflüssigen, als auch beim Übergang von einer Form der anisotropflüssigen Phase zur anderen eine, wenn auch geringe, Diskontinuität erkennen.

V. Der Absorptionsindex.

Wie bereits bei Beschreibung der Methode[1]) erwähnt wurde, sind die untersuchten Substanzen nicht absorptions-

1) Verlg. pag. 24 ff.

frei, d. h. die elektrische Energie wird beim Durchgang durch diese Substanzen zum Teil absorbiert und in Wärme umgesetzt. Die Grösse der Absorptionswirkung wird durch den Absorptionsindex $\varkappa$ gemessen; dieser ist nach Drude[1]) dadurch definiert, dass die elektrische Energie nach Durchlaufen einer Wellenlänge in der Substanz im Verhältnis $1 : e^{4\pi \cdot \varkappa}$ geschwächt ist.

Da sich nun der Absorptionsindex $\varkappa$ aus den zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten beobachteten Grössen l und ϱ^2 ergibt, so wurde die Berechnung desselben vorgenommen, um zu sehen, ob und in welcher Weise der Absorptionsindex sich in den verschiedenen Modifikationen ändert.

Der Absorptionsindex $\varkappa$ berechnet sich nach den bei Drude angegebenen Formeln:[2])

$$a = \frac{1 - \varrho^2}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}$$

$$b = - \frac{2\varrho \cdot \sin\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}{1 + \varrho^2 - 2\varrho \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot l}{\lambda}\right)}.$$

$$\varkappa = \frac{a}{b_1 + \sqrt{b_1^2 + a^2}}, \text{ worin}$$

$$b_1 = b - \delta_0$$

Die in dieser Weise für den Absorptionsindex der untersuchten Körper gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen angegeben:

1) Wied. Ann. 61 pag. 494 (1897).
2) Wied. Ann. 61. pag. 493 und 495 (1897).

Phenylbenzalamido-zimmtsäureaethylester.

Temperatur.	Absorpt. ind.	Phase.
241,7°	0,052	isotrop-flüssig.
238,3°	50	
230,3°	47	
225,9°	53	
223,4°	49	
222,0°	15	anisotrop-flüssig. I.
220,8°	19	
219,1°	22	
216,0°	18	
213,6°	17	anisotrop-flüssig II.
210,7°	20	
207,3°	22	
206,1°	22	
204,6°	53	anisotrop-flüssig III.
203,6°	46	
200,3°	40	
196,0°	42	
192,6°	44	
190,6°	44	
187,1°	42	
184,5°	41	
182,5°	40	anisotrop-flüssig IV.
180,0°	39	
177,9°	39	
174,9°	38	
170,5°	38	
165,2°	37	
152,5°	38	
147,5°	40	fest.

Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäure-aethylester.

Temperatur.	Absorpt. ind.	Phase.
131,1°	0,059	isotrop-flüssig.
125,8°	60	
123,4°	58	anisotrop-flüssig I. (enantiotrop.)
121,7°	58	
118,4°	57	
116,7°	58	
113,5°	57	
110,2°	56	
107,0°	56	
104,0°	56	
100,8°	56	
97,8°	55	
94,6°	55	
92,9°	57	
88,5°	58	
84,8°	57	
81,7°	58	
79,2°	59	
77,7°	59	
74,8°	60	anisotrop-flüssig II. (monotrop.)
71,1°	61	
67,1°	60	
62,9°	59	
59,9°	51	fest.
50,8°	21	
22,7°	18	

Anisalamidoazobenzol.

Temperatur	Absorpt.-ind.	Phase
193,6°	0,041	isotrop-flüssig
189,7°	41	
187,7°	42	
185,0°	37	
181,6°	27	anisotrop-flüssig
176,6°	23	
173,0°	25	
168,8°	25	
165,0°	30	
159,5°	29	
154,3°	31	
149,0°	32	
144,8°	29	
141,1°	35	fest
140,1°	37	
132,6°	21	
123,9°	14	
113,7°	13	
133,5°	16	[1] fest
144,1°	17	
148,8°	34	
154,3°	33	anisotrop-flüssig

Azophenoldibenzoat.

Temperatur	Absorpt.-ind.	Phase
268,5°	0,030	isotropflüssig
264,9°	31	
260,0°	27	anisotrop-flüssig
256,9°	24	
252,7°	22	
247,0°	22	
240,7°	20	
235,5°	20	
231,4°	19	
225,5°	21	
220,7°	20	
216,2°	20	
213,5°	24	fest
204,7°	25	
198,7°	32	
195,2°	35	
179,6°	33	

p-Azoxyanisol.

Temperatur	Absorpt.-ind.	Phase
149,5°	0,043	isotropflüssig
140,8°	44	
139,5°	43	
137,4°	40	
134,2°	35	anisotrop-flüssig
130,5°	35	
128,1°	28	
127,3°	0,027	anisotrop-flüssig
123,1°	24	
121,1°	37	
119,7°	37	
118,1°	46	fest
116,9°	49	
115,1°	48	

1) Vergl. pag. 32.

Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, dass der Absorptionsindex sich beim Übergang von einer Phase zur anderen ebenfalls ändert, wenn auch der Betrag dieser Änderung für die verschiedenen Substanzen sehr verschieden ist. Bei allen untersuchten Substanzen zeigt der Absorptionsindex in den kristallinisch flüssigen Phasen einen — zum Teil erheblich — kleineren Wert als in den isotropflüssigen. Bei den Substanzen mit mehreren kristallinisch-flüssigen Phasen zeigt er auch in diesen verschiedenen Wert; beim Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester ist dieser Unterschied freilich nur äusserst gering. Beim Übergange zum festen Zustande steigt der Wert von $\varkappa$ dann nochmals etwas an. Im weiteren Verlauf der festen Phase zeigt dann der Wert des Absorptionsindex wieder eine Abnahme und nähert sich, je mehr die Temperatur sich der gewöhnlichen nähert, dem Werte 0, was besonders aus den Angaben für Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester und Anisalamidoazobenzol deutlich ersichtlich ist.

VI. Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution.

Herr Dr. Specht[1]) wies am Ende seiner Arbeit noch auf eine Verwertung der Resultate hin, um die verschiedenen über die Natur der flüssigen Kristalle aufgestellten Hypothesen auf ihre Zulässigkeit hin zu prüfen. Er kam hierbei zu dem Schluss, dass die Übergänge zwischen den verschiedenen Phasen nicht auf chemischen Änderungen beruhen können. Diese Annahme stützte sich auf folgende Tatsachen:

1) Specht, Dissertation, Halle 1908, pag. 31 ff.

Die Untersuchungen Drude's[1]) haben gezeigt, dass chemisch isomere Verbindungen bezüglich der Dielektrizitätskonstanten grosse Unterschiede aufweisen. Er fand z. B. für die drei isomeren Xylole ($C_6H_4(CH_3)_2$) die Dielektrizitätskonstanten:

ortho-Xylol: $\varepsilon = 2{,}57$
meta-Xylol: $\varepsilon = 2{,}37$
para-Xylol: $\varepsilon = 2{,}20$

Die einzelnen Werte zeigen also eine Differenz von $8{,}5\,\%$ bezw. $7{,}8\,\%$.

Ebenso für

Buttersäure } C_3H_7COOH { $\varepsilon = 2{,}85$
Isobuttersäure } { $\varepsilon = 2{,}60$

Differenz: $9{,}7\,\%$.

Ferner:

Propylalkohol } $C_3H_7O_1$ { $\varepsilon = 12{,}3$
Isopropylalkohol } { $\varepsilon = 15{,}4$

Differenz: $22\,\%$.

Wenn also die Polymorphie im flüssigen oder festen Zustande auf chemischen Änderungen beruhte, so wäre bezüglich der Dielektrizitätskonstanten in den betreffenden Modifikationen eine Änderung von ähnlicher Grössenordnung zu erwarten. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, da die Änderungen der Dielektrizitätskonstanten beim Übergang in eine andere Phase bedeutend geringer sind, nämlich im Maximum etwa $3\,\%$ betragen. Auch in meinen Resultaten zeigt sich eine Bestätigung dieser Tatsache.

Als weiteren Beweis führt Herr Dr. Specht das durch die Lorenz-Lorentz'sche Formel[2]) ausgedrückte Verhältnis zwischen Dielektrizitätskonstante (k) und Dichte (d) an:

$$\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{const.} = C.$$

[1]) Drude, Wied. Ann. 61, pag. 497 u. 507—508 (1897).
2) Lorentz, A. H., Wied. Ann. 9, 641 (1880).

Er fand hierbei für p-Azoxyanisol nur sehr geringe Änderungen in der Grösse der Konstanten C beim Übergange in eine andere Modifikation, die vollkommen innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenze lagen, sodass sich die Änderungen der Dielektrizitätskonstanten bei den Übergängen durch Dichteänderungen erklären liessen.

Da mir nun von Herrn Dickenschied auf Grund seiner zu gleicher Zeit im hiesigen physikalischen Institut angestellten Untersuchungen die Dichtebestimmungen für Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, so wandte ich die benannte Beziehung auf diesen Körper an und kam zu dem in der beigegebenen Tabelle verzeichneten Ergebnis:

Temperatur	Dichte	Diel.-Konst.	C	Δ C
Serie I				
125,7°	1,0396	4,590	0,5240	1,36%
124,3°	1,0426	4,723	0,5311	
Serie II bzw. IIa				
126,6°	1,0394	4,583	0,5237	1,28%
123,0°	1,0439	4,722	0,5304	
77,1°	1,0850	4,768	0,5131	1,03%
74,7°	1,0881	4,881	0,5184	
Serie III				
125,8°	1,0401	4,590	0,5238	1,38%
123,4°	1,0435	4,728	0,5310	
77,7°	1,0845	4,771	0,5135	0,99%
74,8°	1,0880	4,885	0,5186	

In der vorstehenden Tabelle sind die Übergänge von einer Phase zur anderen durch punktierte Linien angedeutet. Die Differenz in der Grösse der Konstanten C bei den Übergängen ist verhältnismässig gross. Da die für die Dielektrizitätskonstanten in den einzelnen Beobachtungsserien gefundenen Werte sehr gut übereinstimmen, also die Be-

obachtungsfehler wahrscheinlich nur gering sind, und da auch bei den Dichtebestimmungen bedeutendere Beobachtungsfehler ausgeschlossen erscheinen, so können diese Differenzen meines Erachtens nicht mehr innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenze liegen. Ich nahm ursprünglich an, dass diese Differenzen vielleicht zum Teil der Absorption zuzuschreiben seien und führte dieselben Rechnungen unter Berücksichtigung dieses Faktors durch, doch zeigten sich dabei Differenzen von annähernd gleicher Grösse, da gerade für die vorliegende Substanz der Absorptionsindex in den verschiedenen flüssigen Phasen nur geringe Schwankungen zeigt.[1]) Immerhin können diese Differenzen kein Beweis dafür sein, dass den Übergängen von einer Phase zur anderen Änderungen der chemischen Konstitution zu Grunde liegen, da hiergegen, abgesehen davon, dass sich die angeführte Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Dichte auch sonst nicht immer ganz streng bestätigt, folgendes spricht:

Beim Übergang von der isotropflüssigen Phase zur anisotropflüssigen ändert sich die Konstante C um + 1,3 %; innerhalb der ersten anisotropflüssigen Phase, d. h. vom Anfang derselben bis zu ihrem Ende ändert sich C um etwa — 3 %, und beim Übergange dieser ersten anisotropflüssigen Phase in die zweite tritt wiederum eine Änderung von + 1,0 % auf. Angenommen nun, es beruhte der Übergang aus einer Modifikation in die andere auf Änderungen der chemischen Konstitution, so wäre doch innerhalb derselben Phase ein Gleichbleiben der chemischen Konstitution und damit ein Konstantbleiben der Grösse C zu erwarten. Andererseits, wenn eine fortwährende chemische Änderung innerhalb der kristallinisch-flüssigen Phasen vor sich ginge, so wäre doch ein stetiges Zu- oder Abnehmen der Grösse C zu erwarten. Dies ist jedoch auch nicht der Fall, denn an einer Stelle innerhalb der ersten anisotropflüssigen Phase wird C denselben Wert zeigen, wie am Ende

1) Vergl. pag. 41.

der isotropflüssigen und an einer anderen Stelle denselben Wert wie am Anfang der zweiten anisotropflüssigen Phase. Die Substanz müsste demnach gemäss der angeführten Formel an der einen Stelle der ersten anisotropflüssigen Phase dieselbe chemische Konstitution besitzen wie am Ende der isotropflüssigen, und an der anderen Stelle dieselbe chemische Konstitution wie am Anfang der zweiten anisotropflüssigen Phase. Das aber erscheint vollkommen ausgeschlossen.

Auf Grund dieser Erwägungen komme ich zu dem Schluss, dass die angeführte Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Dichte für die vorliegende Substanz keine strenge Gültigkeit besitzt und deshalb die geringen Differenzen an den Übergangspunkten keineswegs gegen das Gleichbleiben der chemischen Konstitution sprechen können. Zum Vergleich seien noch die Werte angegeben, die H. Landolt und H. Jahn[1]) für die Lorenz-Lorentz'sche Konstante für die drei isomeren Xylole fanden:

	Temperatur	Dichte	Diel.-Konst.	$C = \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$	ΔC	Mittelwert für C.	
Metaxylol	20,2°	0,86494	2,340	0,3570	−0,14%	0,3568	+ 9,8%
	13,5°	0,87062	2,350	0,3565			
Orthoxylol	14,1°	0,88524	2,5834	0,3936	− 1,12%	0,3917	− 14%
	13,3°	0,88584	2,5787	0,3892	+ 0,8%		
	13,5°	0,88573	2,5972	0,3923			
Paraxylol	19,0°	0,86216	2,2276	0,3368	− 0,8%	0,3363	
	17,0°	0,86388	2,2170	0,3341	+ 1,2%		
	12,8°	0,86751	2,2453	0,3381			

Aus diesen Angaben ist deutlich ersichtlich, dass für dieselbe chemische Konstitution die Grösse $C = \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ nahezu

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, 10. 289 (1892).

konstant bleibt. Die Differenzen sind von der gleichen Grössenordnung, wie die von mir beim Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester gefundenen. Dagegen zeigen die drei isomeren Xylole in der Grösse der Konstanten C Differenzen von weit höherem Betrage, nämlich $10-14\,^0/_0$.

Ich schliesse mich deshalb der auch von Herrn Dr. Specht vertretenen Ansicht an, dass den Übergängen zwischen den einzelnen Modifikationen der flüssigen Kristalle keine Änderungen der chemischen Konstitution zu Grunde liegen.

VII. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dielektrizitätskonstanten folgender Substanzen bestimmt:

a) Phenylbenzalamidozimmtsäureaethylester,
b) Anisalamidoazobenzol,
c) Azophenoldibenzoat,
d) Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester.

2. Die Kurven der Dielektrizitätskonstanten zeigen sowohl beim Übergange der isotropflüssigen Phase in die anisotropflüssige, als auch beim Übergange einer Form dieser anisotropflüssigen Phase in eine andere eine, wenn auch geringe Diskontinuität.

3. Der Absorptionsindex zeigt in den einzelnen Phasen ebenfalls eine verschiedene Grösse. Sein Wert ist in den kristallinisch-flüssigen Phasen — zum Teil erheblich — geringer, als in den isotropflüssigen; in der festen Phase nähert er sich dem Werte O.

4. Das Auftreten verschiedener Phasen im flüssigen Zustande ist nicht auf Änderungen der chemischen Konstitution zurückzuführen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom September 1907 bis Juli 1908 im physikalischen Institut der Universität Halle a. S. durchgeführt.

Zum Schluss sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit sowie für die ständig mir zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und Beratung bei ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank ergebenst auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Carl Paul Sultze, am 6. Januar 1886 zu Weissenfels a. S. als Sohn des Gärtnereibesitzers Paul Sultze und dessen Ehefrau Doska geb. Kühn. Ich bin evangelischer Konfession und preussischer Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1892 bis Ostern 1895 besuchte ich die Vorschule und von dieser Zeit an die Oberrealschule zu Weissenfels a. S. Ostern 1904 verliess ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife, um mich dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik zu widmen. Meine ersten Studiensemester, nämlich Sommersemester 1904 bis Sommersemester 1905 brachte ich in München zu und das darauffolgende Wintersemester 1905/06 an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg. Im Sommersemester 1906 bezog ich schliesslich die Universität Halle-Wittenberg und bestand hierselbst am 11. November 1908 das examen rigorosum.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

In München:

Cornelius, Dieckmann, Döhlemann, Doflein, Graetz, v. Heigel, Hellmann, Hilger, Hofmann, Königs, Lindl, Maas, Pringsheim, Voss, v. Weber, Zehnder.

In Charlottenburg:

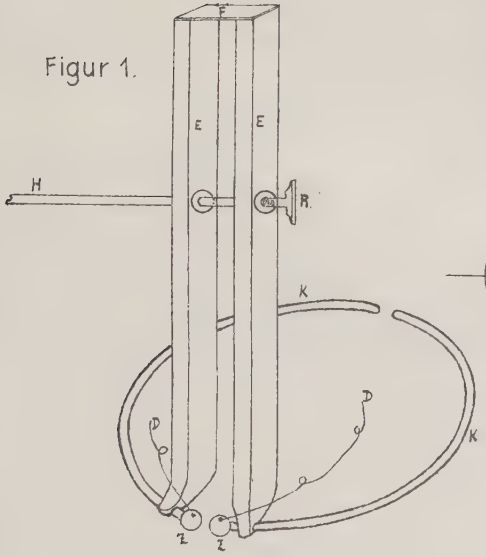
Jolles, Kurlbaum, Werner.

In Halle:

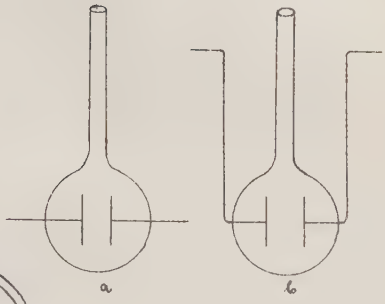
Abert, Brode, Dorn, Ebbinghaus, Eberhard, Fries, Goldschmidt, Schwarz, Volhard, Vorländer, Wohltmann, Wüst.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern, besonders aber Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

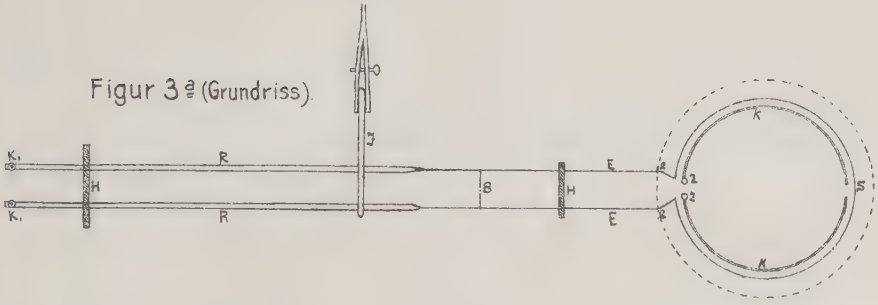
Figur 1.



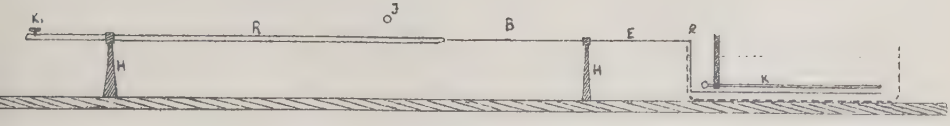
Figur 2.
(2/1 nat. Grösse).

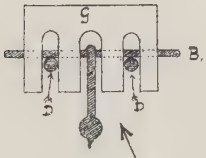


Figur 3a (Grundriss).

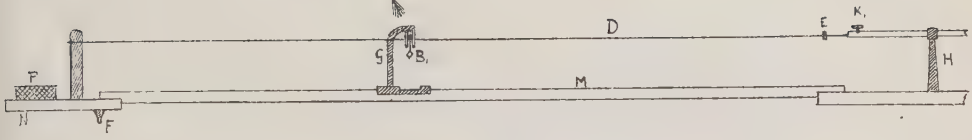


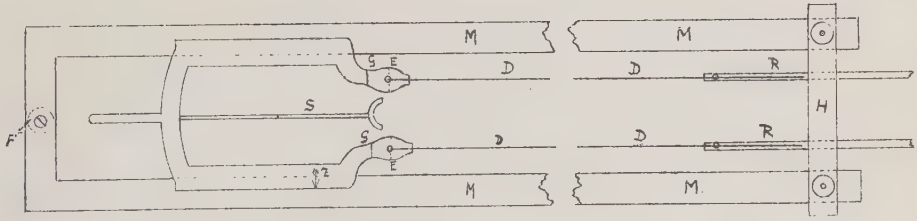
Figur 3b (Aufriss).



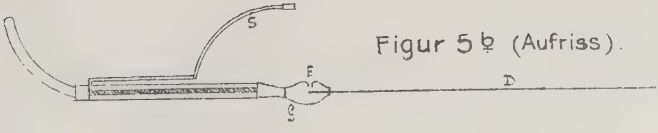


Figur 4.



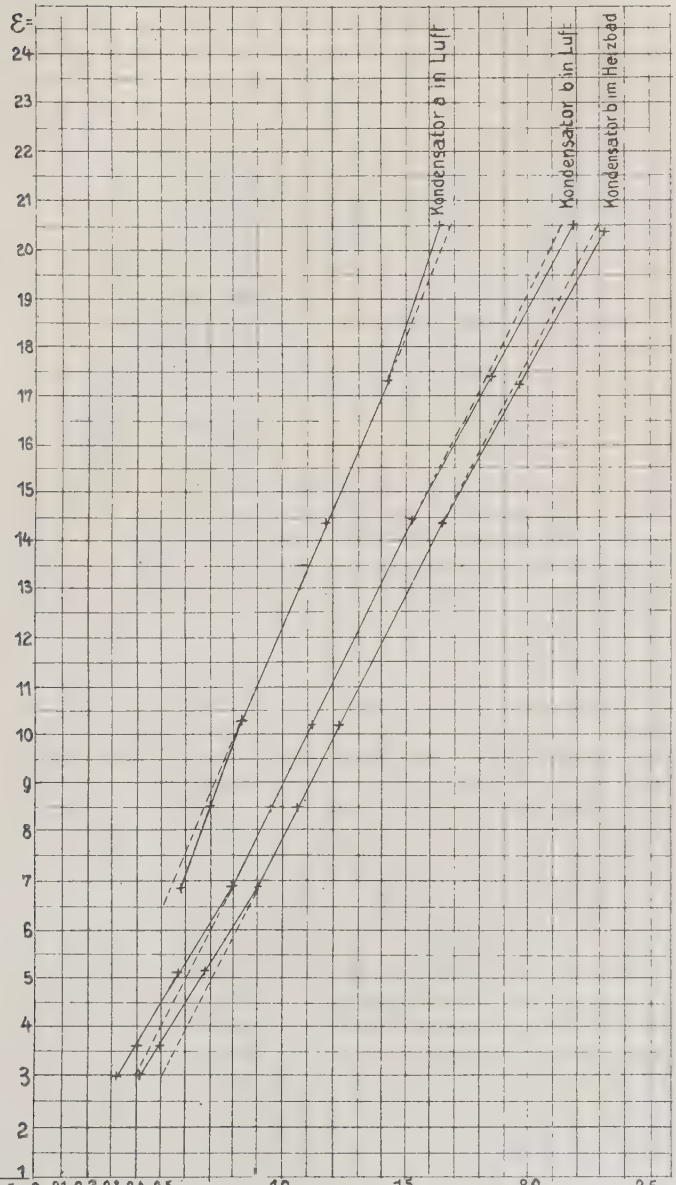


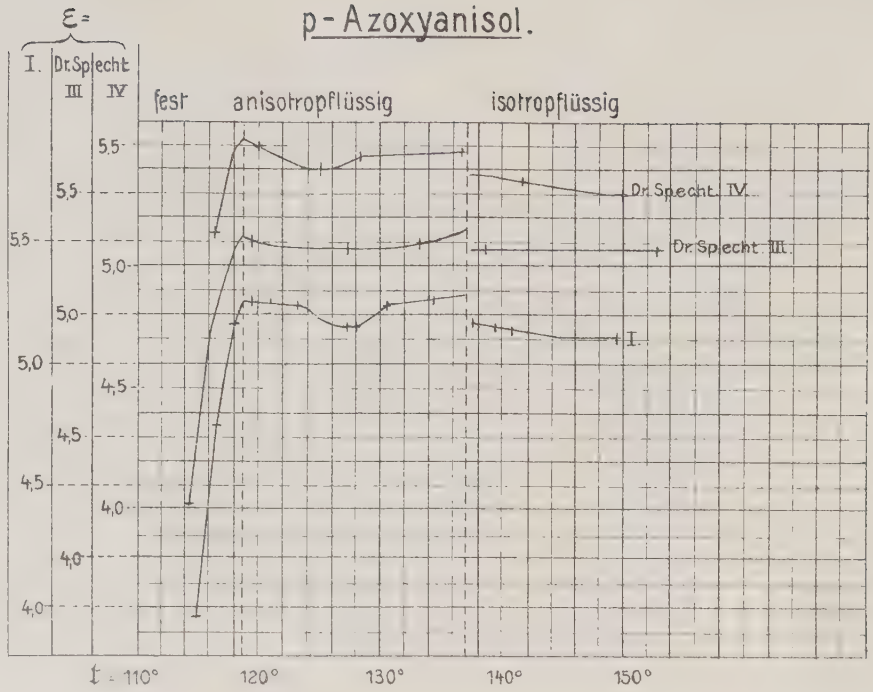
Figur 5a (Grundriss).



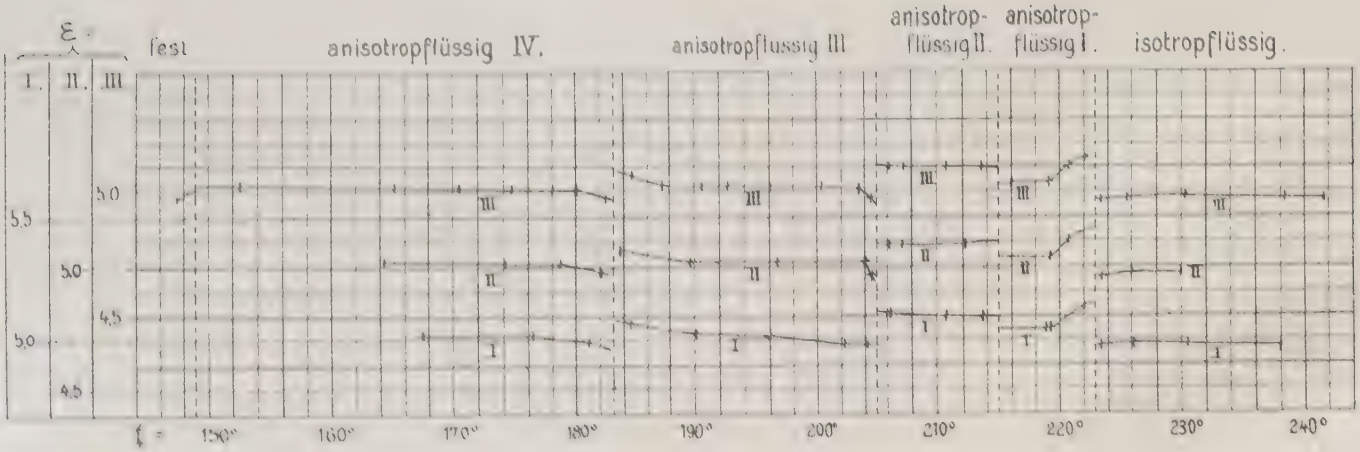
Figur 5b (Aufriss).

Kurven der Kondensatoren.

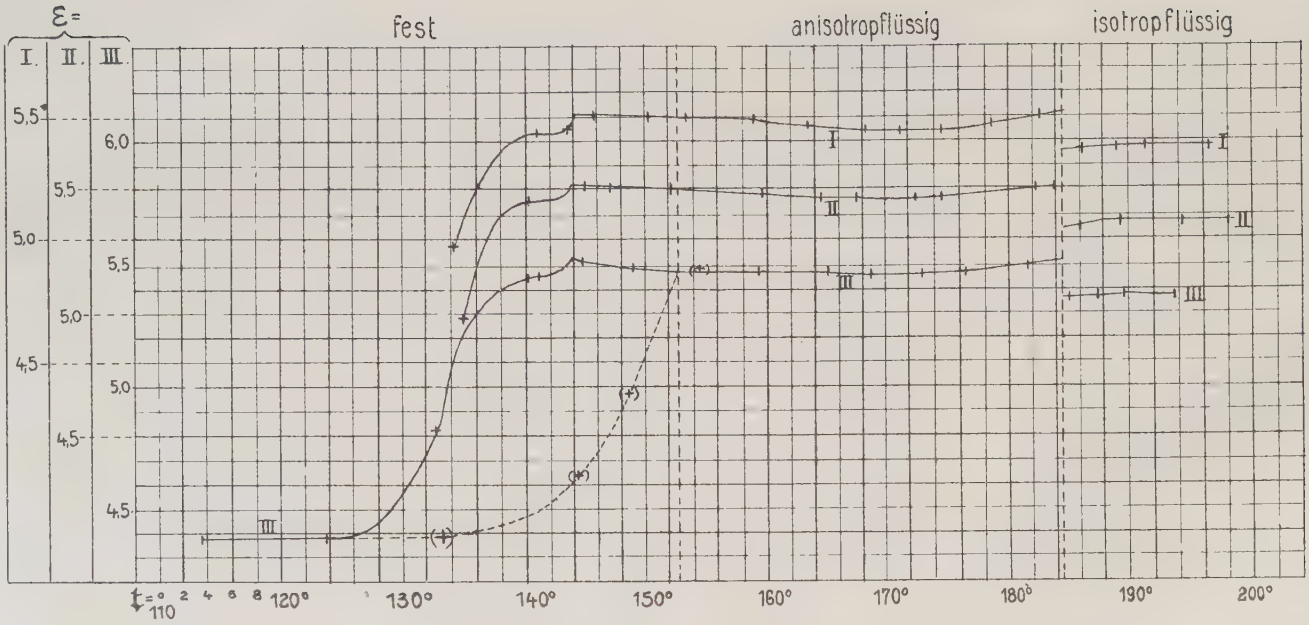



p-Azoxyanisol.
ε=
I.
Dr. Specht
III
IV
fest
anisotropflüssig
isotropflüssig
5,5
5,0
4,5
4,0
Dr. Specht IV.
Dr. Specht III.
I.
t = 110°
120°
130°
140°
150°

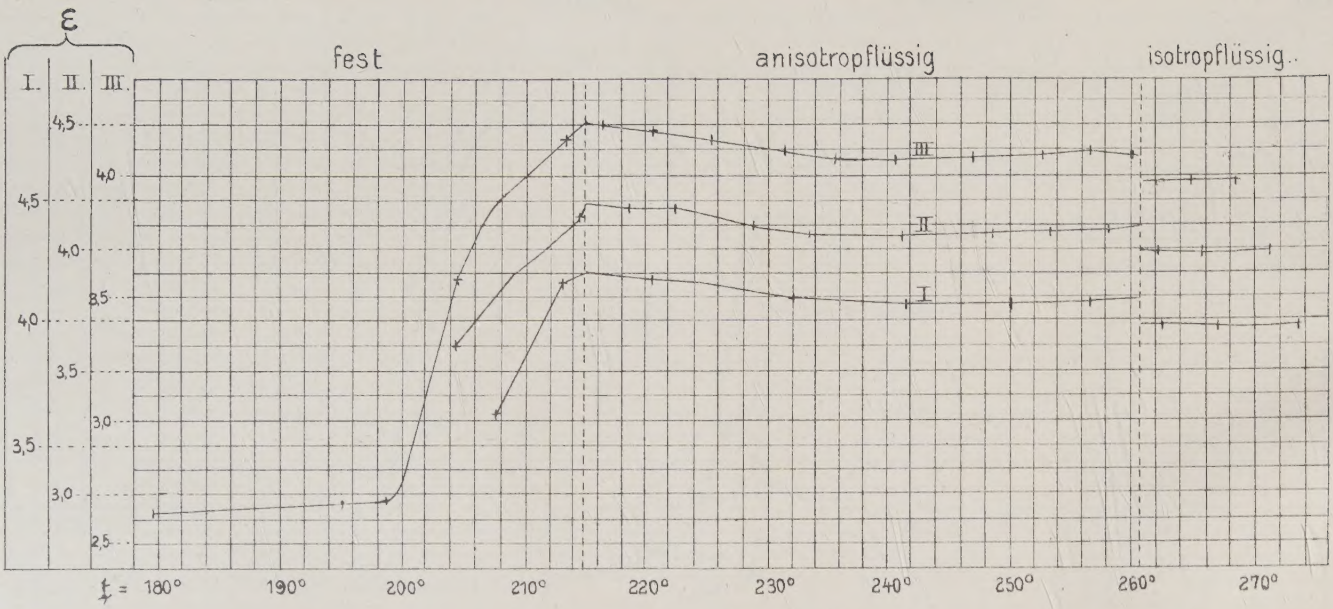
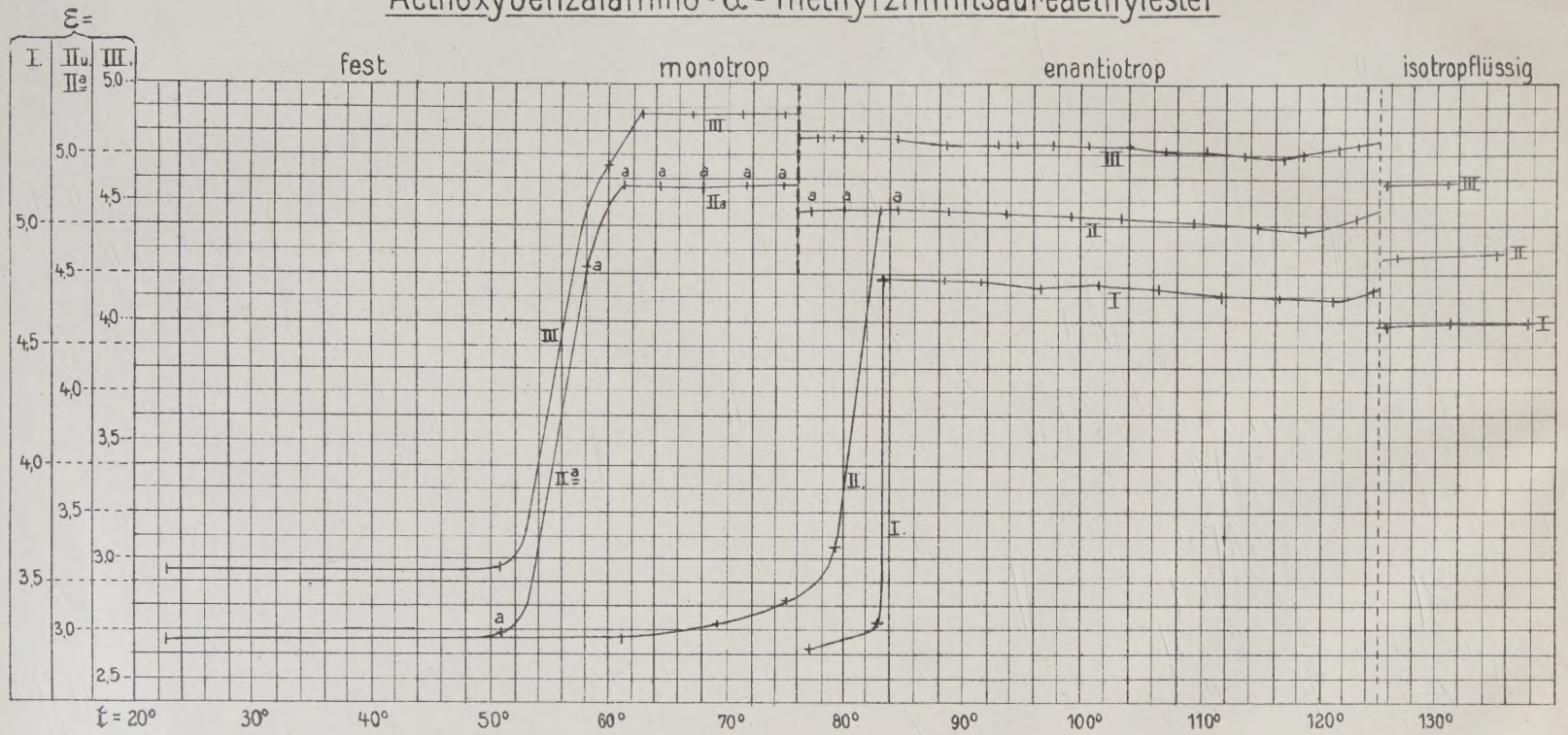
Phenylbenzalamidozimmtsäureaethylester.



Anisalamidoazobenzol.



Azophenoldibenzoat.



Aethoxybenzalamino-α-methylzimmtsäureaethylester